

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-234611

[ST.10/C]:

[JP 2002-234611]

出 願 人

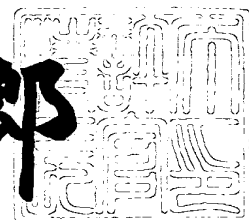
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3034704

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2480755

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 13/01

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 伊丹 明彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機感光体上に形成された潜像を二成分系現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を中間転写体に転写する一次転写工程と、該中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する二次転写工程とを備え、記録材にトナー像を転写後、有機感光体上の残留トナーをクリーニング工程で除去する画像形成方法において、該有機感光体のクリープ率（ビッカース圧子を荷重 2 0 mN で押し込んだ時のクリープ率）が 1 % 以上 3 . 5 % 未満であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 前記有機感光体の表面に、表面エネルギー低下剤を供給し、画像形成を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 前記表面エネルギー低下剤が脂肪酸金属塩であることを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 前記脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛であることを特徴とする請求項 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記有機感光体が、電荷発生層、電荷輸送層、表面層を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記表面層に個数平均粒径 1 0 n m 以上、1 0 0 n m 未満の微粒子を含有していることを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記中間転写体がベルト状の中間転写体であり、該中間転写体を有機感光体に 0 . 1 ～ 0 . 5 g / c m² の面圧で押圧していることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記クリーニング工程が反発弾性 4 0 ～ 7 5 のクリーニングブレードを有し、該クリーニングブレードを有機感光体に押圧して、残留トナーを除去することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 有機感光体上に形成された潜像を現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を中間転写体に転写する一次転写手段と、該中間

転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する二次転写手段とを備え、記録材にトナー像を転写後、有機感光体上の残留トナーをクリーニング手段で除去する画像形成装置において、該有機感光体のクリープ率（ビッカース圧子を荷重 2 0 mN で押し込んだ時のクリープ率）が 1 % 以上 3 . 5 % 未満であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 0】 有機感光体の表面に、表面エネルギー低下剤を供給する剤付与手段を有し、前記剤付与手段から表面エネルギー低下剤を有機感光体の表面に供給して画像形成を行うことを特徴とする請求項 9 に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は複写機、プリンター、ファクシミリ等に用いられる画像形成方法、画像形成装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、電子写真感光体として有機感光体（以下、単に感光体とも云う）を用い、該有機感光体上のトナー像を最終画像の記録材に転写する方式としては、有機感光体上に形成されたトナー像を記録材に直接転写する方式が知られている。一方、中間転写体を用いた画像形成方式が知られており、この方式は有機感光体から記録材にトナー像を転写する工程内に、もう一つの転写工程を入れ、有機感光体から中間転写体に一次転写した後、中間転写体の一次転写像を記録材に二次転写することで最終画像を得る。このうち、上記中間転写方式は、色分解された原稿画像をブラック、シアン、マゼンタ、イエロー等のトナーによる減色混合を用いて再現する、いわゆるフルカラー画像形成装置における各色トナー像の重ね転写方式として採用されることが多い。

【 0 0 0 3 】

しかし、上記中間転写方式においては、中間転写体に関係した新たな課題を発生している。その 1 つが二成分系現像剤を用いた場合に、感光体に付着したキャリアが中間転写体による押圧により、感光体に押し込まれ、感光体表面に周辺が

盛り上がったクレータ状の傷を形成し、このクレータ状の傷の縁がクリーニングブレードを損傷させ、その結果トナーのクリーニング性が不十分となり、トナーのすり抜け、筋状の画像欠陥等を発生させる。これらの現象は続いて、部分的な感度の低下、トナー転写性の不良を引き起こし、文字画像の一部が欠落した、いわゆる「中抜け」等の画像欠陥を引き起こし、鮮鋭性を劣化させやすい。

【 0 0 0 4 】

一方、中間転写体から感光性への二次転写性を改善する為には、中間転写体に固形の潤滑剤を供給し、中間転写体の表面エネルギーを低下させる技術が公開されている。例えば特開平 6 - 3 3 7 5 9 8 号公報、特開平 6 - 3 3 2 3 2 4 号公報、特開平 7 - 2 7 1 1 4 2 号公報等に記載されるものがある。しかしながら、このような中間転写体の表面の表面エネルギーの低下は、反面感光体から中間転写体へのトナーの転写率を低下させる原因ともなり、2回の転写工程を有する中間転写体を用いた画像形成方式のトータルの転写性の改良には、尚不十分であり、特に高温高湿や長期のコピー画像の形成等に対しては尚一層の改善が必要であることが見出された。

【 0 0 0 5 】

即ち、中間転写体を用いた画像形成方式では有機感光体及び中間転写体の両方の表面表面特性を改良し、一次転写と二次転写の両方トータルの転写性を改善する事が必要であることが見出された。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上述のような従来技術の問題点を解決して、感光体の表面傷の発生に原因する画像欠陥の発生を防止し、中間転写体を用いた画像形成方式のトナーの転写性を改善し、筋状の画像欠陥や中抜け等の画像欠陥を発生させない画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明者等は中間転写体を用いた画像形成方法の上記課題は、有機感光体の表面特性を粘弾性構造とし、例えキャリア等の剛性物が付着しても、感光体

表面に発生した傷がクリーニングブレードを損傷させないような特性にすることにより、本発明の課題を解決できることを見だし本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

更に、上記のような感光体の表面に、表面エネルギー低下剤を供給することにより、感光体を傷つきにくくし、且つ感光体から中間転写体へのトナーの転写性を大きくすることにより、中間転写方式のトナーの転写性を向上させ、筋状の画像欠陥や中抜け等の画像欠陥の発生を防止し、鮮鋭な電子写真画像を形成することができることを見いだした。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、以下の構成を持つことにより達成される。

1. 有機感光体上に形成された潜像を二成分系現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を中間転写体に転写する一次転写工程と、該中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する二次転写工程とを備え、記録材にトナー像を転写後、有機感光体上の残留トナーをクリーニング工程で除去する画像形成方法において、該有機感光体のクリープ率（ビッカース圧子を荷重 2 0 mN で押し込んだ時のクリープ率）が 1 % 以上 3 . 5 % 未満であることを特徴とする画像形成方法。

【 0 0 1 0 】

2. 前記有機感光体の表面に、表面エネルギー低下剤を供給し、画像形成を行うことを特徴とする前記 1 に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 1 】

3. 前記表面エネルギー低下剤が脂肪酸金属塩であることを特徴とする前記 2 に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 2 】

4. 前記脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛であることを特徴とする前記 3 に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 3 】

5. 前記有機感光体が、電荷発生層、電荷輸送層、表面層を有することを特徴とする前記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 4 】

6. 前記表面層に個数平均粒径 1 0 n m 以上、1 0 0 n m 未満の微粒子を含有していることを特徴とする前記 5 に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 5 】

7. 前記中間転写体がベルト状の中間転写体であり、該中間転写体を有機感光体に $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^2$ の面圧で押圧していることを特徴とする前記 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 6 】

8. 前記クリーニング工程が反発弾性 4 0 ～ 7 5 のクリーニングブレードを有し、該クリーニングブレードを有機感光体に押圧して、残留トナーを除去することを特徴とする前記 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 7 】

9. 有機感光体上に形成された潜像を現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を中間転写体に転写する一次転写手段と、該中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する二次転写手段とを備え、記録材にトナー像を転写後、有機感光体上の残留トナーをクリーニング手段で除去する画像形成装置において、該有機感光体のクリープ率（ビッカース圧子を荷重 2 0 m N で押し込んだ時のクリープ率）が 1 % 以上 3. 5 % 未満であることを特徴とする画像形成装置。

【 0 0 1 8 】

1 0. 有機感光体の表面に、表面エネルギー低下剤を供給する剤付与手段を有し、前記剤付与手段から表面エネルギー低下剤を有機感光体の表面に供給して画像形成を行うことを特徴とする前記 9 に記載の画像形成装置。

【 0 0 1 9 】

即ち、本発明の上記構造をとることにより、クリーニング不良や中抜けの発生を防止し、鮮鋭性の劣化を防止し、中間転写体を用いた画像形成方法で良好な電子写真画像を形成することができる。

【 0 0 2 0 】

以下、本発明について、詳細に説明する。

図 1 は、本発明の一実施の形態を示すカラー画像形成装置の断面構成図である。

【 0 0 2 1 】

このカラー画像形成装置は、タンデム型カラー画像形成装置と称せられるもので、複数組の画像形成部 1 0 Y, 1 0 M, 1 0 C, 1 0 K と、無端ベルト状中間転写体ユニット 7 と、給紙搬送手段 2 1 及び定着手段（定着工程でもある） 2 4 とから成る。画像形成装置の本体 A の上部には、原稿画像読み取り装置 S C が配置されている。

【 0 0 2 2 】

イエロー色の画像を形成する画像形成部 1 0 Y は、第 1 の像担持体としてのドラム状の感光体 1 Y の周囲に配置された帯電手段（帯電工程でもある） 2 Y、露光手段（露光工程でもある） 3 Y、現像手段（現像工程でもある） 4 Y、一次転写手段（一次転写工程でもある）としての一次転写ローラ 5 Y、クリーニング手段（クリーニング工程でもある） 6 Y を有する。マゼンタ色の画像を形成する画像形成部 1 0 M は、第 1 の像担持体としてのドラム状の感光体 1 M、帯電手段 2 M、露光手段 3 M、現像手段 4 M、一次転写手段としての一次転写ローラ 5 M、クリーニング手段 6 M を有する。シアン色の画像を形成する画像形成部 1 0 C は、第 1 の像担持体としてのドラム状の感光体 1 C、帯電手段 2 C、露光手段 3 C、現像手段 4 C、一次転写手段としての一次転写ローラ 5 C、クリーニング手段 6 C を有する。黒色画像を形成する画像形成部 1 0 K は、第 1 の像担持体としてのドラム状の感光体 1 K、帯電手段 2 K、露光手段 3 K、現像手段 4 K、一次転写手段としての一次転写ローラ 5 K、クリーニング手段 6 K を有する。

【 0 0 2 3 】

無端ベルト状中間転写体ユニット 7 は、複数のローラにより巻回され、回動可能に支持された半導電性エンドレスベルト状の第 2 の像担持体としての無端ベルト状中間転写体 7 0 を有する。

【 0 0 2 4 】

画像形成部 1 0 Y, 1 0 M, 1 0 C, 1 0 K より形成された各色の画像は、一次転写手段としての一次転写ローラ 5 Y, 5 M, 5 C, 5 K により、回動する無

端ベルト状中間転写体 7 0 上に逐次転写されて、合成されたカラー画像が形成される。給紙カセット 2 0 内に収容された記録媒体（本発明では記録材或いは記録紙とも云う）としての用紙 P は、給紙手段 2 1 により給紙され、複数の中間ローラ 2 2 A, 2 2 B, 2 2 C, 2 2 D、レジストローラ 2 3 を経て、二次転写手段（二次転写工程でもある）としての二次転写ローラ 5 A に搬送され、用紙 P 上に二次転写してカラー画像が一括転写される。カラー画像が転写された用紙 P は、定着手段 2 4 により定着処理され、排紙ローラ 2 5 に挟持されて機外の排紙トレイ 2 6 上に載置される。

【 0 0 2 5 】

一方、二次転写手段としての二次転写ローラ 5 A により用紙 P にカラー画像を転写した後、用紙 P を曲率分離した無端ベルト状中間転写体 7 0 は、クリーニング手段 6 A により残留トナーが除去される。

【 0 0 2 6 】

画像形成処理中、一次転写ローラ 5 K は常時、感光体 1 K に圧接している。他の一次転写ローラ 5 Y, 5 M, 5 C はカラー画像形成時にのみ、それぞれ対応する感光体 1 Y, 1 M, 1 C に圧接する。

【 0 0 2 7 】

二次転写ローラ 5 A は、ここを用紙 P が通過して二次転写が行われる時にのみ、無端ベルト状中間転写体 7 0 に圧接する。

【 0 0 2 8 】

また、装置本体 A から筐体 8 を支持レール 8 2 L, 8 2 R を介して引き出し可能にしてある。

【 0 0 2 9 】

筐体 8 は、画像形成部 1 0 Y, 1 0 M, 1 0 C, 1 0 K と、無端ベルト状中間転写体ユニット 7 とから成る。

【 0 0 3 0 】

画像形成部 1 0 Y, 1 0 M, 1 0 C, 1 0 K は、垂直方向に縦列配置されている。感光体 1 Y, 1 M, 1 C, 1 K の図示左側方には無端ベルト状中間転写体ユニット 7 が配置されている。無端ベルト状中間転写体ユニット 7 は、ローラ 7 1

、 7 2、 7 3、 7 4 を巻回して回動可能な無端ベルト状中間転写体 7 0、一次転写ローラ 5 Y、 5 M、 5 C、 5 K、及びクリーニング手段 6 A とから成る。

【 0 0 3 1 】

図 2 は中間転写体のクリーニング手段の一例である。

中間転写体のクリーニング手段 6 A は図 2 で示されるように支軸 6 3 の周りに回転可能に制御されるブラケット 6 2 に取り付けられたブレード 6 1 で構成され、バネ荷重或いは重り荷重を変えることにより、ローラ 7 1 へのブレード押圧力を調整することが出来るようにしてある。

【 0 0 3 2 】

筐体 8 の引き出し操作により、画像形成部 1 0 Y、 1 0 M、 1 0 C、 1 0 K と、無端ベルト状中間転写体ユニット 7 とは、一体となって、本体 A から引き出される。

【 0 0 3 3 】

筐体 8 の図示左側の支持レール 8 2 L は、無端ベルト状中間転写体 7 0 の左方で、定着手段 2 4 の上方空間部に配置されている。筐体 8 の図示右側の支持レール 8 2 R は、最下部の現像手段 4 K の下方付近に配置されている。支持レール 8 2 R は、現像手段 4 Y、 4 M、 4 C、 4 K を筐体 8 に着脱する動作に支障を来さない位置に配置されている。

【 0 0 3 4 】

筐体 8 の感光体 1 Y、 1 M、 1 C、 1 K の図示右方は、現像手段 4 Y、 4 M、 4 C、 4 K により囲まれ、図示下方は、帯電手段 2 Y、 2 M、 2 C、 2 K、及びクリーニング手段 6 Y、 6 M、 6 C、 6 K 等により囲まれ、図示左方は、無端ベルト状中間転写体 7 0 により囲まれている。

【 0 0 3 5 】

その中で感光体、クリーニング手段及び帯電手段等は一つの感光体ユニットを形成し、現像手段及びトナー補給装置等は一つの現像ユニットを形成している。

【 0 0 3 6 】

図 3 は感光体と無端ベルト状中間転写体と一次転写ローラとの位置関係を示す配置図である。一次転写ローラ 5 Y、 5 M、 5 C、 5 K を中間転写体としての無

端ベルト状中間転写体 7 0 の背面から各感光体 1 Y, 1 M, 1 C, 1 K へ押圧するが、図 3 の配置図にも示すように、押圧しない時の中間転写体としての無端ベルト状中間転写体 7 0 と各感光体 1 Y, 1 M, 1 C, 1 K との接触点よりも感光体回転方向下流側に一次転写ローラ 5 Y, 5 M, 5 C, 5 K を配置し各感光体 1 Y, 1 M, 1 C, 1 K へ押圧する。このとき中間転写体としての無端ベルト状中間転写体 7 0 は各感光体 1 Y, 1 M, 1 C, 1 K の外周に沿うように曲げられ、感光体と無端ベルト状中間転写体 7 0 の接触領域の最も下流側に一次転写ローラ 5 Y, 5 M, 5 C, 5 K が配置される構成となる。

【 0 0 3 7 】

図 4 はバックアップローラと無端ベルト状中間転写体と二次転写ローラとの位置関係を示す配置図である。二次転写ローラ 5 A は図 4 の配置図にも示すように、該二次転写ローラ 5 A で押圧しない時の中間転写体としての無端ベルト状中間転写体 7 0 とバックアップローラ 7 4 との接触中央部よりもバックアップローラ 7 4 の回転方向上流側に配置されていることが望ましい。

【 0 0 3 8 】

中間転写体は、ポリイミド、ポリカーボネート、P V d F 等の高分子フィルムや、シリコーンゴム、フッ素ゴム等の合成ゴムにカーボンブラック等の導電性フィラーを添加して導電化したもの等が用いられ、ドラム状、ベルト状どちらでもよいが、装置設計の自由度の観点からベルト状が好ましい。

【 0 0 3 9 】

本発明は、又中間転写体の十点表面粗さ R_z を $0.4 \sim 2.0 \mu m$ にすることが好ましい。中間転写体の表面粗さ R_z をこの範囲にすることで、感光体表面への過度の面圧が緩和され、感光体表面にクレーター状の傷が発生しにくい。又、中間転写体の表面粗さ R_z をこの範囲にすることで、中間転写体上のトナー付着力を低下させ、中間転写体から記録紙へのトナーの二次転写の転写率を向上させることが容易になる。中間転写体の表面粗さ R_z が 0.4 未満では、中間転写体から記録材へのトナーの二次転写率が低下しやすく、反面中間転写体の表面粗さ R_z が $2.0 \mu m$ より大きいと、中間転写体の表面の荒れが大きくなりすぎ、記録材上の画像に中抜け等の画像欠陥が発生しやすい。

【 0 0 4 0 】

十点平均表面粗さ R_z

本発明の中間転写体の表面粗さ R_z は基準長 2.5 mm の距離間で上位から 5 つの山頂の平均高さと、下位から 5 つの谷底の平均低さとの差である。

【 0 0 4 1 】

測定機は表面粗さ計（小坂研究所社製 *Surfcorder SE-30H*）で測定した。但し、誤差範囲内で同一の結果を生じる測定器であれば、他の測定器を用いても良い。

【 0 0 4 2 】

表面粗さの R_z の測定条件

測定速度 (*Drive speed*: 0.1 mm/秒)

測定針直径 (*Stylus*: 2 μ m)

本発明の中間転写体の R_z は 0.4 ~ 2.0 μ m であるが、好ましくは 0.5 ~ 1.8 μ m である。

【 0 0 4 3 】

中間転写体の表面を荒らす方法としては、約 0.2 ~ 10 μ m の微粒子や導電性フィラーを高分子フィルムや、合成ゴムに添加して粗面化する方法、微細な粒子を支持体表面に衝突させることによる、サンドブラスト加工の方法等がある。しかし、中間転写体の表面を荒らす方法としてはこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

有機感光体から中間転写体へのトナーの一次転写時の中間転写体の面圧（有機感光体への面圧）は、0.1 ~ 0.5 g/cm² が好ましい。0.1 未満ではトナーの転写性が不十分となりやすく、0.5 を超えると、前記したキャリアが感光体に埋め込まれやすく、このことが原因となって、クリーニングブレードを傷つけやすい。

【 0 0 4 5 】

本発明の画像形成装置は、剤付与手段を有し、該剤付与手段を介して有機感光体の表面に表面エネルギー低下剤を供給し、電子写真画像を形成することが好ま

しい。剤付与手段は有機感光体周辺の適当な位置に設置することができるが、設置空間を有効利用するには、図 1 記載の帯電手段、現像手段、クリーニング手段の一部を利用して、設置しても良い。以下、クリーニング手段に剤付与手段を併用した例を挙げる。

【 0 0 4 6 】

図 5 は本発明の感光体に設置されるクリーニング手段の構成図である。

該クリーニング手段は図 1 の 6 Y, 6 M, 6 C, 6 K 等のクリーニング手段として用いられる。図 5 のクリーニングブレード 6 6 A が支持部材 6 6 B に取り付けられている。該クリーニングブレードの材質としてはゴム弾性体が用いられ、その材料としてはウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、クロロピレンゴム、ブタジエンゴム等が知られているが、これらの内、ウレタンゴムは他のゴムに比して摩耗特性が優れている点で特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明に用いられるクリーニングブレードの反発弾性は 4 0 ～ 7 5 の範囲が好ましい。反発弾性が 7 5 を超えると本発明の感光体表面にクラックを発生させやすい。一方、4 0 未満だとブレードが損傷しやすくクリーニング性能が低下する。ここで反発弾性とは衝突、或いは落下してきた物体を跳ね返す反発係数を示す指標であり、具体的には J I S K 6 3 0 1 の加硫ゴム物理試験方法に基づき測定する。反発弾性の数値は % を示す。

【 0 0 4 8 】

一方、支持部材 6 6 B は板状の金属部材やプラスチック部材で構成される。金属部材としてはステンレス鋼板、アルミ板、或いは制震鋼板等が好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明において、感光体表面に圧接するクリーニングブレードの先端部は、感光体の回転方向と反対方向（カウンター方向）に向けて負荷をかけた状態で圧接することが好ましい。図 5 に示すようにクリーニングブレードの先端部は感光体と圧接するとき、圧接面を形成することが好ましい。

【 0 0 5 0 】

クリーニングブレードの感光体への当接荷重 P 、当接角 θ の好ましい値として

は、 $P = 5 \sim 40 \text{ N/m}$ 、 $\theta = 5 \sim 35^\circ$ である。

【0051】

当接荷重 P はクリーニングブレード 66A を感光体ドラム 1 に当接させたときの圧接力 P' の法線方向ベクトル値である。

【0052】

又当接角 θ は感光体の当接点 A における接線 X と変形前のブレード（図面では点線で示した）とのなす角を表す。66E は支持部材を回転可能にする回転軸であり、66G は荷重バネを示す。

【0053】

又、前記クリーニングブレードの自由長 L は図 5 に示すように支持部材 66B の端部 B の位置から変形前のブレードの先端点の長さを表す。該自由長の好ましい値としては $L = 6 \sim 15 \text{ mm}$ 、である。クリーニングブレードの厚さ t は $0.5 \sim 10 \text{ mm}$ が好ましい。ここで、本発明のクリーニングブレードの厚さとは図 5 に示すように支持部材 66B の接着面に対して垂直な方向を示す。

【0054】

図 5 のクリーニング手段には剤付与手段を兼ねたブラシロール 66C が用いられている。該ブラシロールは感光体 1 に付着したトナーの除去、クリーニングブレード 66A で除去されたトナーの回収機能と共に、表面エネルギー低下剤を感光体に供給する剤付与手段としての機能を有する。即ち該ブラシロールは感光体 1 と接触し、その接触部においては感光体と進行方向が同方向に回転し、感光体上のトナーや紙粉を除去すると共に、クリーニングブレード 66A で除去されたトナーを搬送し、搬送スクリュウ 66J に回収する。この間の経路はブラシロール 66C に除去手段としてのフリッカ 66I を当接させることにより、感光体 1 からブラシロール 66C に転移したトナー等の除去物を除去することが好ましい。更にこのフリッカに付着したトナーをスクレーパ 66D で除去し、トナーを搬送スクリュウ 66J に回収する。回収されたトナーは廃棄物として外部に取り出されるか、或いはトナーリサイクル用のリサイクルパイプ（図示せず）を経由して現像器に搬送され再利用される。フリッカ 66I の材料としてはステンレス、アルミニウム等の金属管が好ましく用いられる。一方、スクレーパ 66D として

は、リン青銅板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリカーボネート板等の弾性板が用いられ、先端がフリッカの回転方向に対し鋭角を形成するカウンター方式で当接させるのが好ましい。

【 0 0 5 5 】

又、表面エネルギー低下剤（ステアリン酸亜鉛等の固形素材）6 6 Kはブラシロールにバネ荷重6 6 Sで押圧されて取り付けられており、ブラシは回転しながら、該表面エネルギー低下剤を擦過して、感光体の表面に表面エネルギー低下剤を供給する。

【 0 0 5 6 】

ブラシロール6 6 Cとしては導電性又は半導電性体のブラシロールが用いられる。

【 0 0 5 7 】

本発明で用いられるブラシロールのブラシ構成素材は、任意のものを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高い繊維形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えばレーヨン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル酸樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーンーアルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂、ポリビニルアセタール（例えばポリビニルブチラール）等が挙げられる。これらのバインダ樹脂は単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。特に、好ましくはレーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリプロピレンである。

【 0 0 5 8 】

また、前記ブラシは、導電性又は反導電性のものが用いられ、構成素材にカーボン等の低抵抗物質を含有させ、任意の比抵抗に調整したものが使用できる。

【 0 0 5 9 】

ブラシロールのブラシ毛の比抵抗は、常温常湿（温度26℃、相対湿度50%

）で、長さ 1 0 c m の 1 本のブラシ毛の両端に 5 0 0 V の電圧を印加した状態で測定して、 $1 0^1 \Omega \text{ c m} \sim 1 0^6 \Omega \text{ c m}$ の範囲内のものが好ましい。

【 0 0 6 0 】

即ち、ブラシロールはステンレス等の芯材に $1 0^1 \Omega \text{ c m} \sim 1 0^6 \Omega \text{ c m}$ の比抵抗を持つ導電性又は半導電性のブラシ毛を用いることが好ましい。 $1 0^1 \Omega \text{ c m}$ よりも比抵抗が低いと、放電によるバンディング等が発生しやすくなる。また、 $1 0^6 \Omega \text{ c m}$ よりも高いと、感光体との電位差が低くなって、クリーニング不良が発生しやすくなる。

【 0 0 6 1 】

ブラシロールに用いるブラシ毛 1 本の太さは、5 ～ 2 0 デニールが好ましい。5 デニールに満たないと、十分な擦過力が無いため表面付着物を除去できない。また、2 0 デニールより大きいと、ブラシが剛直になるため感光体の表面を傷つける上に摩耗を進行させ、感光体の寿命を低下させる。

【 0 0 6 2 】

ここでいう「デニール」とは、前記ブラシを構成するブラシ毛（繊維）の長さ 9 0 0 0 m の質量を g（グラム）単位で測定した数値である。

【 0 0 6 3 】

前記ブラシのブラシ毛密度は、 $4.5 \times 1 0^2 / \text{c m}^2 \sim 2.0 \times 1 0^4 / \text{c m}^2$ （1 平方センチあたりのブラシ毛数）である。 $4.5 \times 1 0^2 / \text{c m}^2$ に満たないと、剛直度が低く擦過力が弱い上に、擦過にムラができ、付着物を均一に除去することができない。 $2.0 \times 1 0^4 / \text{c m}^2$ より大きいと、剛直になって擦過力が強くなるために感光体を摩耗させ、感度低下によるカブリや傷による黒スジ等の不良画像が発生する。

【 0 0 6 4 】

本発明で用いられるブラシロールの感光体に対する食い込み量は 0.4 ～ 1.5 mm に設定されるのが好ましい。この食い込み量は、感光体ドラムとブラシロールの相對運動によって発生するブラシにかかる負荷を意味する。この負荷は、感光体ドラムから見れば、ブラシから受ける擦過力に相当し、その範囲を規定することは、感光体が適度な力で擦過されることが必要であることを意味する。

【 0 0 6 5 】

この食い込み量とはブラシを感光体に当接したとき、ブラシ毛が感光体表面で曲がらずに、直線的に内部に進入したと仮定した時の内部への食い込み長さを云う。

【 0 0 6 6 】

表面エネルギー低下剤が供給された感光体ではブラシによる感光体表面の擦過力が小さいため、食い込み量が、0.4 mmより小さいと、トナーや紙粉などの感光体表面へのフィルミングを抑制することができず、画像上でムラなどの不良が発生する。一方、1.5 mmより大きいと、ブラシによる感光体表面の擦過力が大きすぎるために、感光体の摩耗量が大きくなり、感度低下によるカブリが発生したり、感光体表面に傷が発生し、画像上にスジ故障が発生したりして問題である。

【 0 0 6 7 】

本発明のブラシロールに用いられるロール部の芯材としては、主としてステンレス、アルミニウム等の金属、紙、プラスチック等が用いられるが、これらにより限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

本発明で用いられるブラシロールは円柱状の芯材の表面に接着層を介してブラシを設置した構成であることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

ブラシロールは、その当接部分が感光体の表面と同方向に移動するように回転するのが好ましい。該当接部分が逆方向に移動すると、感光体の表面に過剰なトナーが存在した場合に、ブラシロールにより除去されたトナーがこぼれて記録紙や装置を汚す場合がある。

【 0 0 7 0 】

感光体とブラシロールとが前記のように、同方向に移動する場合に、両者の表面速度比は1対1、1～1対2の範囲内の値であることが好ましい。ブラシロールの回転速度が感光体よりも遅いとブラシロールのトナー除去能力が低下するためにクリーニング不良が発生しやすく、感光体よりも速いとトナー除去能力が過

剩となってブレードバウンディングやめくれが発生しやすくなる。

【 0 0 7 1 】

尚、前記表面エネルギー低下剤とは有機感光体の表面に付着し、有機感光体の表面エネルギーを低下させる物質を云い、具体的には表面に付着することにより、有機感光体の表面の接触角（純水に対する接触角）を 1° 以上増加させる材料を云う。

【 0 0 7 2 】

表面接触角測定

感光体表面の接触角は純水に対する接触角を接触角計（C A - D T ・ A 型：協和界面科学社製）を用いて 30°C 80% R H の環境下で測定する。

【 0 0 7 3 】

ところで、表面エネルギー低下剤としては脂肪酸金属塩或いはフッ素系樹脂が挙げられるが、これらの素材は、該素材中の親水性基や不純物成分の為、高温高湿条件で、含水量が多くなりやすい。この含水量が多くなると、これら表面エネルギー低下剤が均一に感光体の表面に延展されず、前記した本発明の効果を十分に発揮させ得ない。本発明に用いられる表面エネルギー低下剤はこの高温高湿条件の 30°C 80% R H の環境下で、含水量が 5.0 質量% 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

又、表面エネルギー低下剤としては、有機感光体の表面の接触角（純水に対する接触角）を 1° 以上増加させる材料であれば、脂肪酸金属塩或いはフッ素系樹脂等の材料に限定されない。

【 0 0 7 5 】

本発明に用いられる表面エネルギー低下剤としては、感光体表面への延展性及び均一な膜形成性能を有する材料として脂肪酸金属塩が最も好ましい。該脂肪酸金属塩は、炭素数 10 以上の飽和又は不飽和脂肪酸の金属塩が好ましい。たとえばステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸インジウム、ステアリン酸ガリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ナトリウム、パルチミン酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム等が

挙げられ、より好ましくはステアリン酸金属塩である。

【0076】

上記脂肪酸金属塩の中でも特にフローテスターの流出速度が高い脂肪酸金属塩は劈開性が高く、本発明の前記感光体表面でより効果的に脂肪酸金属塩の層を形成することができる。流出速度の範囲としては 1×10^{-7} 以上 1×10^{-1} 以下が好ましく、 5×10^{-4} 以上 1×10^{-2} 以下であると最も好ましい。フローテスターの流出速度の測定は島津フローテスター「CFT-500」（島津製作所（株）製）を用いて測定した。

【0077】

又、上記固形材料の他の例としてはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂粉末が好ましい。これらの固形材料は必要に応じて圧力をかけ、板状或いは棒状ににして用いることが好ましい。

【0078】

一方、含水率の測定は、表面エネルギー低下剤の場合はこの素材をシャーレに入れ、 30°C 、 $80\% \text{RH}$ に24時間放置後、カールフィッシャー水分率計（京都電子工業（株）製；MKA-3p）を用いて測定する。

【0079】

本発明の表面エネルギー低下剤は含水率を5.0質量%以下にする方法としては、材料中の親水成分や不純物の制御、例えば精製や疎水化处理により、高温高湿（ 30°C $80\% \text{RH}$ ）下の水分量の低減の他に、水分調整剤の混入、高温乾燥処理等により達成できる。上記水分量の含水率は好ましくは0.01～5.0質量%、更には0.05～3.0質量%が良い。0.01質量%より小さいと却って複写中の温度上昇等による環境変動、特に像担持体の場所による湿度に左右され易かったり、また材料の選択や疎水性処理が難しい。5.0質量%より大きいと中抜けや文字チリが発生しやすい。

【0080】

又、本発明の有機感光体は、感光体の表面層が、表面から加重される一定加重の圧子（荷重20mN）に対し、一定の塑性変形（1%以上、3.5%未満）特性を有機感光体に持つことを特徴とする。

【 0 0 8 1 】

本発明の有機感光体のクリープ率は 1 % 以上、 3 . 5 % 未満であるが、 2 . 0 % 以上、 3 . 2 % 以下がより好ましい。クリープ率が 1 % 未満では感光体表面が脆くなり、キャリア付着やブレード等の擦過に対し、クラック傷が生じやすく、感光体表面のクラック傷は周期的な黒ポチや白ヌケ等の画像欠陥を発生させやすい。一方、クリープ率が 3 . 5 以上では前記した周辺が盛り上がったクレータ状の傷が発生し、この傷がクリーニングブレードを損傷させ、その結果クリーニング不良を引き起こし、黒筋や色筋等の筋状の画像欠陥を発生させる。

【 0 0 8 2 】

本発明の画像形成方法はこのような粘弾性特性を備えた表面層を備えた有機感光体を用いることにより、前記したようなクリーニング性や周期性の傷或いは中抜け等を改善すると同時に、耐傷性を改善し、常に安定した表面を形成し、現像によるトナー画像に乱れが発生せず鮮鋭性等に優れた電子写真画像を形成することができる。

【 0 0 8 3 】

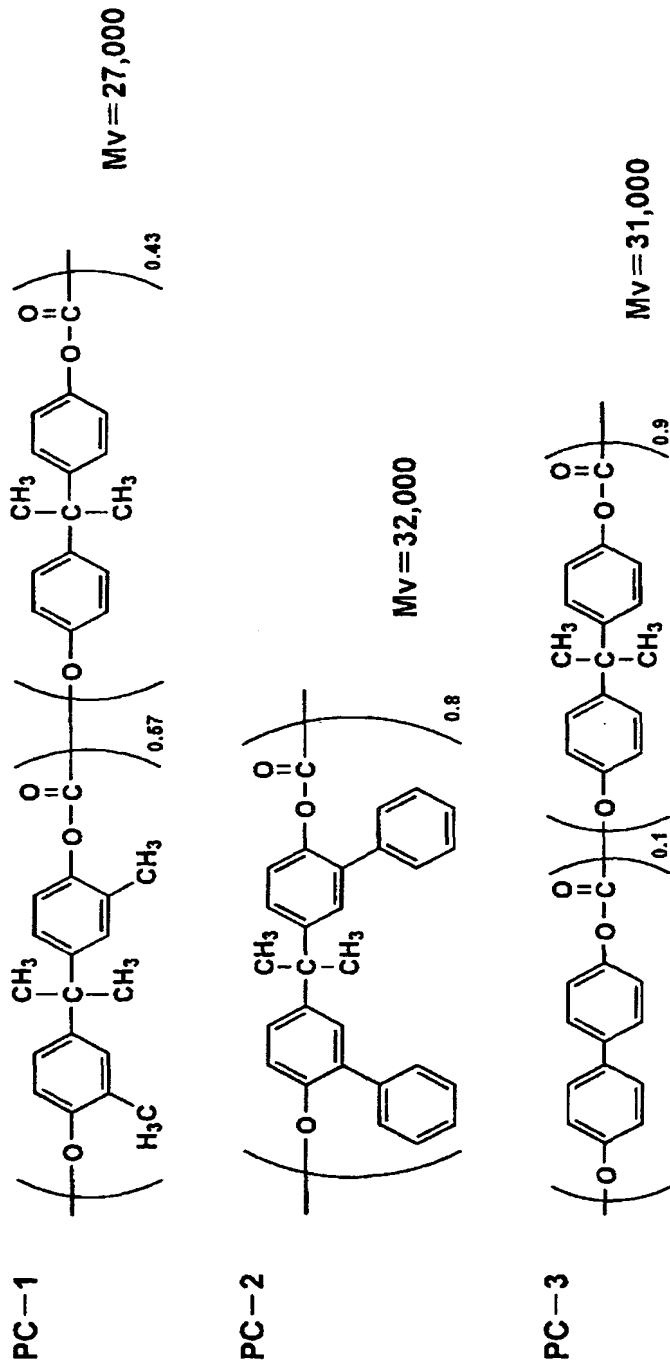
前記のような粘弾性特性を有する表面層は、高弾性のポリカーボネートをバインダー樹脂として用いると同時に、比較的高分子量の電荷輸送物質を用いて、バインダーの高弾性を維持した電荷輸送層を表面層とすることにより、実現する事が出来る。又、このような電荷輸送層は、電荷輸送層を 2 層以上とし、最上層の電荷輸送層を前記した構成にすることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

本発明に好ましく用いられる高弾性のポリカーボネートとしては、下記に示すようなポリカーボネートが挙げられる。

【 0 0 8 5 】

【化 1】



【 0 0 8 6 】

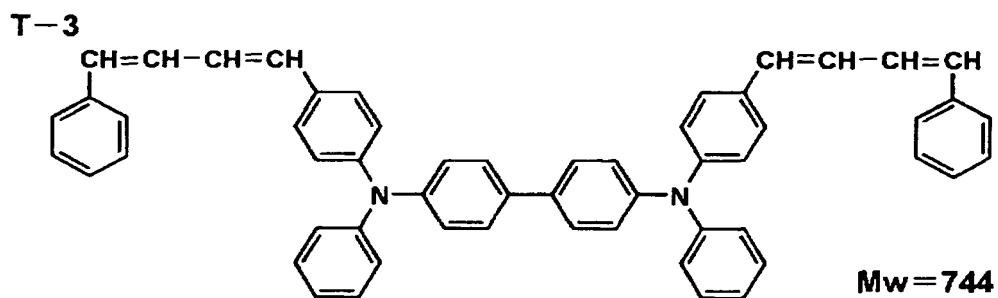
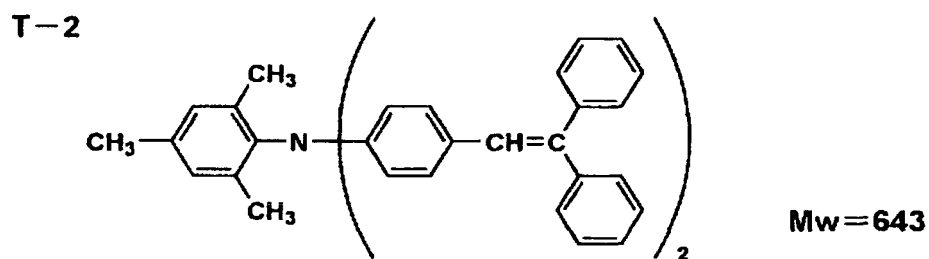
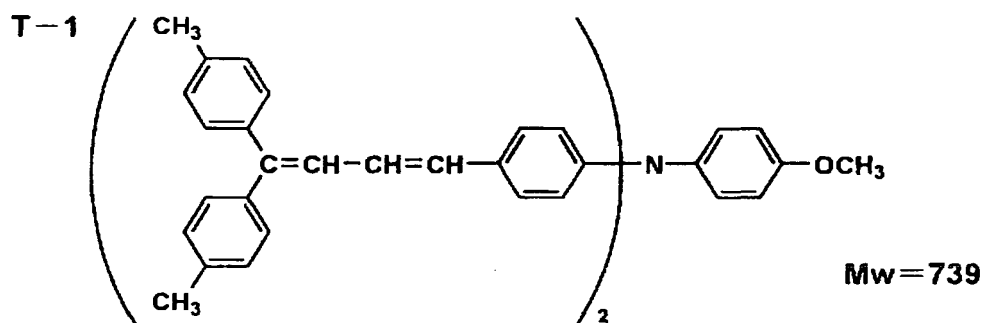
上記において、 M_v は粘度平均分子量を示す。

又、本発明に用いる電荷輸送物質としては、分子量が500～1500が好ま

しく、更に600～1000がより好ましい。本発明に好ましく用いられる電荷輸送物質としては下記のような化学構造を有する電荷輸送物質が挙げられる。

【0087】

【化2】



【0088】

上記中、Mwは分子量を示す。

前記した高分子量の電荷輸送物質とポリカーボネートの混合比は質量比で電荷輸送層1に対し、ポリカーボネート0.5～3.0の比率が好ましく、更に0.

8～2.0の比率が好ましいが、この比率は電荷輸送物質或いはポリカーボネートの種類によって、或いはその他の添加剤の存在により変化し、絶対的なものではない。

【0089】

又、数平均一次粒径が10nm以上、100nm未満の疎水性無機粒子を混在させることがより好ましい。疎水性無機粒子のより好ましい数平均粒径は10nm以上、90nm以下、最も好ましくは10nm以上、50nm未満である。表面層に含有される無機粒子の数平均一次粒子径が10nm未満でも、100nm以上でも、前記粘弾性特性が得られにくく、上記のような改善効果が得られにくい。

【0090】

本発明に用いられる10nm以上、100nm未満の無機粒子としては、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズ、酸化ジルコニウム等の微粒子を好ましく用いることができるが、これらの中でもコスト、粒径の調整や表面処理の容易さ等からシリカ、特に表面を疎水化した疎水性シリカが好ましい。

【0091】

本発明の無機粒子の数平均一次粒径は、透過型電子顕微鏡観察によって10000倍に拡大し、ランダムに300個の粒子を一次粒子として観察し、画像解析によりフェレ径の数平均径として測定値を算出する。

【0092】

上記疎水性シリカの疎水化度は、メタノールに対する濡れ性の尺度（メタノールウェッタビリティ）で示される疎水化度で50%以上のものが好ましい。疎水化度が50%未満であると前記吸熱エネルギー変化量 ΔH が、10J/gより大きくなりやすく、その結果、環境メモリを発生しやすくなり、又ブレードを傷つけクリーニング不良も発生しやすくなる。より好ましい疎水化度は65%以上、最も好ましくは70%以上である。

【0093】

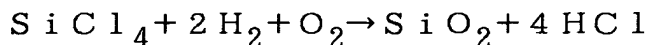
疎水化度を表すメタノールウェッタビリティとは、メタノールに対するシリカ微粉末の濡れ性を評価するものである。濡れ性の測定は以下の方法で行う。内容量 250 ml のビーカーに入れた蒸留水 50 ml に、測定対象のシリカ微粉末を 0.2 g 添加して攪拌する。次にメタノールを先端が液体中に浸漬されているピュレットからゆっくり攪拌した状態でシリカ微粉末の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。このシリカ微粉末を完全に濡らすために必要なメタノールの量を a (ml) とした時、下記式 (1) により疎水化度を算出する。

【0094】

$$\text{式 (1)} \quad \text{疎水化度} = a / (a + 50) \times 100$$

上記疎水性シリカは、公知の湿式法もしくは乾式法で生成されたシリカ粉末を疎水化することにより得られる。特に乾式法（ケイ素化ハロゲン化合物の蒸気相酸化）により生成されたいわゆるヒュームドシリカと称されるものを疎水化剤で処理したものが、水分吸着サイトが少なく好ましい。これは従来公知の技術によって製造されるものである。例えば四塩化ケイ素ガスの酸水素焰中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のようなものである。

【0095】



又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能である。

【0096】

シリカ粉末の疎水化処理は、シリカ微粉末を攪拌等によりクラウド状に分散させたものに、アルコール等で溶解した疎水化処理剤溶液を噴霧するか或いは気化した疎水化処理剤を接触させて付着させる乾式処理、又は、シリカ粉末を溶液中に分散させ、その中に疎水化処理剤を滴下して付着させる湿式処理等の従来公知の方法で行うことが出来る。

【0097】

疎水化処理剤としては、公知の化合物を用いることが出来、具体例を下記に挙げる。又、これらの化合物は組み合わせて使用しても良い。

【0098】

チタンカップリング剤としてはテトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート及びビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセテートチタネート等が挙げられる。

【0099】

シランカップリング剤としては γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -ビニルベンジルアミノエチル-N- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*o*-メチルフェニルトリメトキシシラン及び*p*-メチルフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0100】

シリコーンオイルとしてはジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル及びアミノ変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0101】

これらの疎水化処理剤は、シリカ粉末に対して1～40質量%添加して被覆することが好ましく、3～30質量%がより好ましい。

【0102】

又、上記表面疎水化剤としてハイドロジェンポリシロキサン化合物を用いてもよい。該ハイドロジェンポリシロキサン化合物の分子量は1000～20000のものが一般に入手しやすく、又、黒ポチ発生防止機能も良好である。特にメチルハイドロジェンポリシロキサンを最後の表面処理に用いると良好な効果が得られる。

【0103】

本発明では上記疎水化処理された疎水性シリカを有機感光体の表面層にバイン

ダーと共に含有させるが表面層のシリカ粒子の割合はバインダーに対して1～20質量%、好ましくは2～15質量%、最も好ましくは2～10質量%で利用されるのがよい。20質量%以上だと、感光体の吸熱エネルギー変化量 ΔH を10 J/g以下にするのが難しくなり、環境メモリやトナーの転写性を低下させやすい。一方、1質量%未満だとクリーニング不良や、耐摩耗性の低下を起しやす

【0104】

又、表面層となる電荷輸送層には、上記共重合ポリカーボネートのバインダー樹脂と疎水性無機粒子以外に、電荷輸送物質が含有される。該電荷輸送物質はバインダー樹脂に対して50～150質量%が好ましい。又該電荷輸送層には酸化防水剤をバインダー樹脂に対して1～10質量%存在させることが好ましい。

【0105】

以上のような構成を選択採用することにより、前記した表面層の膜物性と表面粗さを実現させることができ、このような表面層を有する有機感光体は残留トナークリーニング性を改善すると同時に、耐傷性、耐摩耗性を改善し、長期に亘り鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供することができる。

【0106】

以下、表面層以外の本発明に適用される有機感光体の構成について記載する。

本発明において、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要な不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機感光体を全て含有する。

【0107】

本発明の電荷輸送層とは、光露光により電荷発生層で発生した電荷キャリアを有機感光体の表面に輸送する機能を有する層を意味し、該電荷輸送機能の具体的な検出は、電荷発生層と電荷輸送層を導電性支持体上に積層し、光導伝性を検知することにより確認することができる。

【0108】

本発明の有機感光体の層構成は、基本的には導電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層の感光層から構成される。最も好ましい構成としては、感光層を電荷発生層と複数の電荷輸送層で構成し、最上層を電荷輸送物質を含有し、且つピッカース圧子を荷重 2 0 mN で押し込んだ時のクリープ率が 1 % 以上 3 . 5 % 未満の特性を有する電荷輸送層の構成にすることである。

【 0 1 0 9 】

以下に本発明に用いられる具体的な感光体の構成について記載する。

導電性支持体

本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状或いは円筒状の導電性支持体が用いられる。

【 0 1 1 0 】

本発明の円筒状の導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるに必要な円筒状の支持体を意味し、真直度で 0 . 1 m m 以下、振れ 0 . 1 m m 以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真直度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【 0 1 1 1 】

導電性支持体の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。

【 0 1 1 2 】

本発明で用いられる導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は 1 0 0 ~ 2 0 0 g / l、アルミニウムイオン濃度は 1 ~ 1 0 g / l、液温は 2 0 °C 前後、印加電圧は約 2 0 V で行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常 2 0 μm 以下、特に 1 0 μm 以下が好ましい。

【 0 1 1 3 】

中間層

本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリアー機能を備えた前記した中間層を設けることが好ましい。

【 0 1 1 4 】

本発明の中間層には前記した吸水率が小さいバインダー樹脂中に酸化チタンを含有させることが好ましい。該酸化チタン粒子の平均粒径は、数平均一次粒径で 1 0 n m 以上 4 0 0 n m 以下の範囲が良く、1 5 n m ～ 2 0 0 n m が好ましい。1 0 n m 未満では中間層によるモアレ発生の防止効果が小さい。一方、4 0 0 n m より大きいと、中間層塗布液の酸化チタン粒子の沈降が発生しやすく、その結果中間層中の酸化チタン粒子の均一分散性が悪く、又黒ポチも増加しやすい。数平均一次粒径が前記範囲の酸化チタン粒子を用いた中間層塗布液は分散安定性が良好で、且つこのような塗布液から形成された中間層は黒ポチ発生防止機能の他、環境特性が良好で、且つ耐クラッキング性を有する。

【 0 1 1 5 】

本発明に用いられる酸化チタン粒子の形状は、樹枝状、針状および粒状等の形状があり、このような形状の酸化チタン粒子は、例えば酸化チタン粒子では、結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型及びアモルファス型等があるが、いずれの結晶型のものを用いてもよく、また 2 種以上の結晶型を混合して用いてもよい。その中でもルチル型で且つ粒状のものが最も良い。

【 0 1 1 6 】

本発明の酸化チタン粒子は表面処理されていることが好ましく、表面処理の 1 つは、複数回の表面処理を行い、かつ該複数回の表面処理の中で、最後の表面処理が反応性有機ケイ素化合物を用いた表面処理を行うものである。また、該複数回の表面処理の中で、少なくとも 1 回の表面処理がアルミナ、シリカ、及びジルコニアから選ばれる少なくとも 1 種類以上の表面処理を行い、最後に反応性有機ケイ素化合物を用いた表面処理を行うことが好ましい。

【 0 1 1 7 】

尚、アルミナ処理、シリカ処理、ジルコニア処理とは酸化チタン粒子表面にア

ルミナ、シリカ、或いはジルコニアを析出させる処理を云い、これらの表面に析出したアルミナ、シリカ、ジルコニアにはアルミナ、シリカ、ジルコニアの水和物も含まれる。又、反応性有機ケイ素化合物の表面処理とは、処理液に反応性有機ケイ素化合物を用いることを意味する。

【 0 1 1 8 】

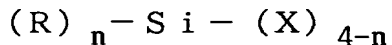
この様に、酸化チタン粒子の様な酸化チタン粒子の表面処理を少なくとも2回以上行うことにより、酸化チタン粒子表面が均一に表面被覆（処理）され、該表面処理された酸化チタン粒子を中間層に用いると、中間層内における酸化チタン粒子等の酸化チタン粒子の分散性が良好で、かつ黒ポチ等の画像欠陥を発生させない良好な感光体を得ることができるのである。

【 0 1 1 9 】

上記反応性有機ケイ素化合物としては下記一般式（1）で表される化合物が挙げられるが、酸化チタン表面の水酸基等の反応性基と縮合反応をする化合物であれば、下記化合物に限定されない。

【 0 1 2 0 】

一般式（1）



（式中、Si はケイ素原子、R は該ケイ素原子に炭素が直接結合した形の有機基を表し、X は加水分解性基を表し、n は 0 ～ 3 の整数を表す。）

一般式（1）で表される有機ケイ素化合物において、R で示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル等のアリール基、 γ -グリシドキシプロピル、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル等の含エポキシ基、 γ -アクリロキシプロピル、 γ -メタアクリロキシプロピルの含（メタ）アクリロイル基、 γ -ヒドロキシプロピル、2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロペニル等の含ビニル基、 γ -メルカプトプロピル等の含メルカプト基、 γ -アミノプロピル、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピル等の含アミノ基、 γ -クロロプロピル、1, 1, 1-トリフロオロプロピル、ノナフルオロ

ヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他ニトロ、シアノ置換アルキル基を挙げられる。また、Xの加水分解性基としてはメトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ハロゲン基、アシルオキシ基が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

また、一般式（１）で表される有機ケイ素化合物は、単独でも良いし、２種以上組み合わせて使用しても良い。

【 0 1 2 2 】

また、一般式（１）で表される有機ケイ素化合物の具体的化合物で、nが２以上の場合、複数のRは同一でも異なっても良い。同様に、nが２以下の場合、複数のXは同一でも異なっても良い。又、一般式（１）で表される有機ケイ素化合物を２種以上を用いるとき、R及びXはそれぞれの化合物間で同一でも良く、異なっても良い。

【 0 1 2 3 】

又、表面処理に用いる好ましい反応性有機ケイ素化合物としてはポリシロキサン化合物が挙げられる。該ポリシロキサン化合物の分子量は１０００～２０００のものが一般に入手しやすく、又、黒ポチ発生防止機能も良好である。

【 0 1 2 4 】

特にメチルヒドロジェンポリシロキサンを最後の表面処理に用いると良好な効果が得られる。

【 0 1 2 5 】

感光層

電荷発生層

電荷発生層には電荷発生物質（CGM）を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【 0 1 2 6 】

本発明の有機感光体には、電荷発生物質として、例えば、他のフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを単独で或いは併用して用いることができる。

【 0 1 2 7 】

電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20～600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の膜厚は0.1 μm ～2 μm が好ましい。

【0128】

電荷輸送層

電荷輸送層は複数の電荷輸送層の構成にし、最上層の電荷輸送層を表面層とした構成を採用することが好ましい。

【0129】

電荷輸送層には電荷輸送物質（CTM）及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0130】

電荷輸送物質（CTM）としては公知の電荷輸送物質（CTM）を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高移動度で、且つ組み合わされるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5（eV）以下の特性を有するものであり、好ましくは0.30（eV）以下である。

【0131】

CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1（理研計器社製）で測定される。

【0132】

電荷輸送層（CTL）に用いられるバインダー樹脂としては熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂いずれの樹脂かを問わない。例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メ

タクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰返し単位構造のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。これらの中で吸水率が小さく、CTMの分散性、電子写真特性が良好なポリカーボネート樹脂が最も好ましい。

【0133】

バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に對し50～200質量部が好ましい。

【0134】

又、複数の電荷輸送層の膜厚の合計は10～50 μ mが好ましい。膜厚が10 μ m未満だと帯電電位が不十分になりやすく、50 μ mを超えると、鮮鋭性が劣化しやすい。

【0135】

中間層、電荷発生層、電荷輸送層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0136】

次に有機感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお保護層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭 5 8 - 1 8 9 0 6 1 号公報に詳細に記載されている。

《現像剤》

本発明に用いられる現像剤は、少なくともトナーとキャリアを混合して用いる二成分現像剤である。

【 0 1 3 7 】

二成分現像剤を構成するキャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 60 \mu\text{m}$ のものが良い。キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【 0 1 3 8 】

キャリアは、さらに樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン／アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エステル系樹脂あるいはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【 0 1 3 9 】

一方、本発明に用いられるトナーは、粉碎法及び重合法のいずれから製造され

てもよいが、好ましくは、以下のような形状係数、粒度分布が均一なトナーであることが好ましい。即ち、本発明に用いるトナーとしては、以下に記すような均一な形状係数やシャープな粒度分布を有するトナーを併用した画像形成方法を採用することにより、階調性の高い且つ鮮鋭な電子写真画像を形成することが出来る。

【0140】

(1) 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子を65個数%以上含有するトナー

形状係数が1.2より小さいとトナーの形状が真球に近くなり、トナーの感光体との接着強度が増大し、クリーニング不良が発生しやすい。一方、1.6より大きくなるとトナーが破碎され、微粉化されやすく、このこともクリーニング不良の原因となる。即ち、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子を65個数%以上、さらに好ましくは70個数%以上含有するトナーはクリーニング性が良好で、且つ微粉化されにくいトナーを多量に含んだトナーであり、本発明の感光体と併用することにより、長期に亘り、良好なクリーニング性と、良好な画像形成を可能にする。

【0141】

(2) 角がないトナー粒子を50個数%以上含有するトナー

角がないトナー粒子とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより破碎しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上、更に好ましくは70個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などとのストレスにより微細な粒子の発生などがおこりにくくなり、微細なトナーの発生によるクリーニング不良を防止でき、本発明の感光体と併用することにより、長期に亘り、良好なクリーニング性と、良好な画像形成を可能にする。そのためには角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることが好ましく、更に、好ましくは70個数%以上である

(3) トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前

記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 7 0 % 以上含有するトナー

相対度数 (m_1) と、相対度数 (m_2) の和 (M) が 7 0 % 以上のトナーであることにより、該トナーを構成するトナー粒子の粒度分布がシャープとなり、安定したトナー画像の形成が可能となり、その結果、本発明の感光体と併用することにより、長期に亘り、良好なクリーニング性と、良好な画像形成を可能にする。

【 0 1 4 2 】

(4) トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が 2 7 % 以下且つトナー粒子の形状係数の変動係数が 1 6 % 以下であるトナー

トナーの形状係数の変動係数が 1 6 % 以下であり、且つトナーの個数粒度分布における個数変動係数が 2 7 % 以下であるトナーを使用することにより、クリーニング性、細線再現性に優れ、高品位な画質を長期にわたって形成することができる。

【 0 1 4 3 】

トナーの個数変動係数は 2 7 % 以下であるが、好ましくは 2 5 % 以下である。

トナー粒子の形状係数の変動係数が 1 6 % 以下、より好ましくは 1 4 % 以下である。このことにより、トナーを構成するトナー粒子の形状分布がシャープとなり、安定したトナー画像の形成が可能となり、その結果、本発明の感光体と併用することにより、長期に亘り、良好なクリーニング性と、良好な画像形成を可能にする。

【 0 1 4 4 】

又、トナーは形状係数が 1. 2 ~ 1. 6 の範囲にあるトナー粒子が 6 5 個数 % 以上であり、形状係数の変動係数が 1 6 % 以下であるトナーを使用することが好ましい。このようなトナーは感光体との付着力が小さく、クリーニング性が良好である。

【 0 1 4 5 】

また、角がないトナー粒子を 5 0 個数 % 以上とし、個数粒度分布における個数変動係数を 2 7 % 以下に制御することによっても、クリーニング性、細線再現性に優れ、高品位な画質を長期にわたって形成することができる。

【 0 1 4 6 】

トナーの粒径は、個数平均一次粒径で $3 \sim 8 \mu\text{m}$ のものが好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。

【 0 1 4 7 】

個数平均粒径が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることにより、定着工程において、現像剤搬送部材に対する付着性の過度なトナーや付着力の低いトナー等の存在を少なくすることができ、現像性を長期に亘って安定化することができるとともに、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【 0 1 4 8 】

トナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【 0 1 4 9 】

$$\text{形状係数} = \left(\left(\text{最大径} / 2 \right)^2 \times \pi \right) / \text{投影面積}$$

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【 0 1 5 0 】

この形状係数は、走査型電子顕微鏡により 2 0 0 0 倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、1 0 0 個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【 0 1 5 1 】

本発明に用いるトナーは、この形状係数が 1. 2 ～ 1. 6 の範囲にあるトナー粒子が 6 5 個数％以上、好ましくは 7 0 個数％以上である。

【 0 1 5 2 】

この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えばトナー粒

子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等があるが、本発明では重合法により作製した重合トナーを用いて形状係数等を本発明の範囲内に作製することが好ましい。

【 0 1 5 3 】

トナーの形状係数の変動係数は下記式から算出される。

$$\text{変動係数} = [S/K] \times 100 (\%)$$

〔式中、Sは100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。〕

この形状係数の変動係数は16%以下が好ましく、更に好ましくは14%以下である。形状係数の変動係数が16%以下であることにより、転写されたトナー層の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなり、画質が向上する。

【 0 1 5 4 】

このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、重合トナーの製造過程、即ち樹脂粒子（重合体粒子）を重合、融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

【 0 1 5 5 】

モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

【 0 1 5 6 】

モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時

モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【 0 1 5 7 】

トナーの個数粒度分布および個数変動係数はコールターカウンター T A - II あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピューターを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては $100\ \mu\text{m}$ のものを用いて、 $2\ \mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。

【 0 1 5 8 】

トナーの個数粒度分布における個数変動係数は下記式から算出される。

$$\text{個数変動係数} = [S / D_n] \times 100 (\%)$$

〔式中、S は個数粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は個数平均粒径 (μm) を示す。〕

個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【 0 1 5 9 】

特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を 27% 以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させることが必要である。すなわち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモミキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法

では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【 0 1 6 0 】

角がないトナー粒子とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、すなわち、図 6 (a) に示すように、トナー粒子 T の長径を L とするとき、半径 ($L/10$) の円 C で、トナー粒子 T の周囲線に対し 1 点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円 C がトナー T の外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が 1 箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図 6 (b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【 0 1 6 1 】

角がないトナーの測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して 15,000 倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を 100 個のトナー粒子について行った。

【 0 1 6 2 】

角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。しかしながら、製造コストやエネルギーコストを考慮すると、重合法による重合トナーが好ましい。

【 0 1 6 3 】

例えば、樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーにおいては、融着停止段階では融着粒子表面には多くの凹凸があり、表面は平滑でないが、形状制御工程での温度、攪拌翼の回転数および攪拌時間等の条件を適当な

ものとすることによって、角がないトナーが得られる。これらの条件は、樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面は滑らかとなり、角がないトナーが形成できる。

【 0 1 6 4 】

本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で $3 \sim 8 \mu\text{m}$ のものが好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。

【 0 1 6 5 】

本発明に好ましく用いられる重合トナーとしては、トナー粒子の粒径を $D (\mu\text{m})$ とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であるトナーであることが好ましい。

【 0 1 6 6 】

相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【 0 1 6 7 】

本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を 0.23 間隔で複数の階級 ($0 \sim 0.23$: $0.23 \sim 0.46$: $0.46 \sim 0.69$: $0.69 \sim 0.92$: $0.92 \sim 1.15$: $1.15 \sim 1.38$: $1.38 \sim 1.61$: $1.61 \sim 1.84$: $1.84 \sim 2.07$: $2.07 \sim 2.30$: $2.30 \sim 2.53$: $2.53 \sim 2.76 \dots$) に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/O ユニットを介してコンピュータに転送し、

当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作製されたものである。

【 0 1 6 8 】

〔測定条件〕

(1) アパーチャー：1 0 0 μ m

(2) サンプル調製法：電解液〔I S O T O N R - 1 1 (コールターサイエンティフィックジャパン社製)〕5 0 ～ 1 0 0 m l に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料 1 0 ～ 2 0 m g を加える。この系を超音波分散機にて 1 分間分散処理することにより調製する。

【 0 1 6 9 】

形状係数を制御する方法の中では重合法トナーが製造方法として簡便である点と、粉碎トナーに比較して表面の均一性に優れる点等で好ましい。

【 0 1 7 0 】

重合トナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合粒子を製造し、その後に、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で製造することができる。会合の際にトナーの構成に必要な離型剤や着色剤などの分散液と混合して会合させて調製する方法や、単量体中に離型剤や着色剤などのトナー構成成分を分散した上で乳化重合する方法などがあげられる。ここで会合とは樹脂粒子および着色剤粒子が複数個融着することを示す。

【 0 1 7 1 】

即ち、重合性単量体中に着色剤や必要に応じて離型剤、荷電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することでトナーを調製する。

【 0 1 7 2 】

また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平 5 - 2 6 5 2 5 2 号公報や特開平 6 - 3 2 9 9 4 7 号公報、特開平 9 - 1 5 9 0 4 号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、トナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

【 0 1 7 3 】

なお、本発明で用いられる形状係数等の均一なトナーを作製するための材料や製造方法、重合トナーの反応装置等については特開 2 0 0 0 - 2 1 4 6 2 9 に詳細に記載されている。

【 0 1 7 4 】

【実施例】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

【 0 1 7 5 】

実施例

感光体 1 の作製

下記の様に感光体 1 を作製した。

【 0 1 7 6 】

円筒形アルミニウム支持体の表面を切削加工し、表面粗さ $R_z = 1.5 (\mu m)$ の導電性支持体を用意した。

〈中間層〉

下記中間層分散液を同じ混合溶媒にて二倍に希釈し、一夜静置後に濾過（フィルター；日本ボール社製リジメッシュ $5\ \mu\text{m}$ フィルター）し、中間層塗布液を作製した。

【0177】

ポリアミド樹脂 CM8000（東レ社製）	1 部
酸化チタン SMT500SAS（テイカ社製）	3 部
メタノール	10 部

分散機としてサンドミルを用いて、バッチ式で 10 時間の分散を行った。

【0178】

上記塗布液を用いて前記支持体上に、乾燥膜厚 $2\ \mu\text{m}$ となるよう塗布した。

〈電荷発生層〉

電荷発生物質：チタニルフタロシアニン顔料（Cu-K α 特性 X 線回折スペクトル測定で、ブラッグ角 2θ （ ± 0.2 ）の 27.2° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料）

ポリビニルブチラル樹脂（#6000-C：電気化学工業社製）	10 部
酢酸 t -ブチル	700 部
4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン	300 部

を混合し、サンドミルを用いて 10 時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚 $0.3\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0179】

〈第一電荷輸送層〉

電荷輸送物質（T-1）	200 部
ポリカーボネート（PC-1：三菱ガス化学社製）	300 部
酸化防止剤（Irganox1010：日本チバガイギー社製）	6 部
ジクロロメタン	2000 部
シリコンオイル（KF-54：信越化学社製）	1 部

を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層

の上に浸漬塗布法で乾燥膜厚 1 5 μ m の第一電荷輸送層を形成した。

【 0 1 8 0 】

〈第二電荷輸送層：表面層〉

電荷輸送物質 (T-1)	2 0 部
ポリカーボネート (PC-1：三菱ガス化学社製)	3 0 部
疎水性シリカ (平均一次粒径：4 0 n m、ヘキシルメチルジシラザン、疎水化度：7 6 %)	3 . 0 部
酸化防止剤 (LS 2 6 2 6：三共社製)	0 . 6 部
1, 3-ジオキソラン	6 0 0 部
シリコンオイル (KF-5 4：信越化学社製)	0 . 1 部

を混合し、超音波を照射できる循環分散装置にて循環分散を行い、表面層塗布液を調製した。この塗布液を前記第一電荷輸送層の上に円型量規制型塗布法により乾燥膜厚 5 μ m になるように第二電荷輸送層を塗布し、1 1 0 $^{\circ}$ C で 7 0 分間の乾燥を行い、感光体 1 を作製した。

【 0 1 8 1 】

感光体 2 ～ 7 の作製

感光体 1 の作製において、第二電荷輸送層の電荷輸送物質の種類と量、及びポリカーボネートを表 1 のように変化させた以外は感光体 1 と同様にして感光体 2 ～ 7 を作製した。

【 0 1 8 2 】

感光体 8 の作製

感光体 1 の作製において、第一電荷輸送層の乾燥膜厚を 2 0 μ m とし、第二電荷輸送層を除いた他は感光体 1 と同様にして感光体 8 を作製した。

【 0 1 8 3 】

【表 1】

感光体 No.	第二電荷輸送層			クリープ率 (%)	備 考
	電荷輸送物質 (種類)	量 (部数)	ポリカーボネート		
1	T-1	20	PC-1	2.2	本発明内
2	T-1	20	PC-2	1.6	本発明内
3	T-2	20	PC-1	3.3	本発明内
4	T-3	20	PC-1	1.2	本発明内
5	T-4	20	PC-4	4.2	本発明外
6	T-1	40	PC-2	0.9	本発明外
7	T-2	20	PC-3	1.8	本発明内
8	—	—	—	2.5	本発明内

【0184】

表 1 に記載したクリープ率は下記のようにして測定した。

クリープ率の測定

使用機器：フィッシャースコープ H 1 0 0 V（微小硬さ測定装置）（株）フィッシャー・インストルメンツ社製

使用圧子：ダイヤモンド ビッカース圧子

負荷条件：4 mN / s e c の速度で有機感光体の表面からビッカース圧子を押し込む

負荷時間：5 s e c

保持時間：5 s e c

除荷条件：負荷と同じ速度で負荷を除く

測定試料

アルミ平板上に前記した感光体と同様に中間層、電荷発生層、第一電荷輸送層、第二電荷輸送層を設け、同じ条件で乾燥させた試料を作製した試料を H 1 0 0 V 機に固定し、試料に対して垂直にビッカース圧子を押し込み測定。

【0185】

測定は圧子負荷（5 s e c）、荷重保持（5 s e c：この間の変形量の割合が

クリープ率)、除荷の手順で行う。

【 0 1 8 6 】

クリープ率の求め方

$$CHU \text{ (クリープ率)} = \{ (h_2 - h_1) / h_1 \} \times 100 (\%)$$

h 1 : 負荷荷重 (2 0 m N) に達した時 (負荷開始から 5 秒後) の押し込み深さ

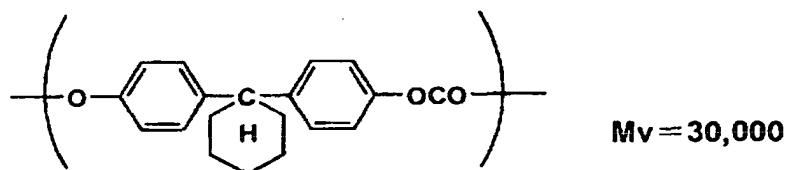
h 2 : 保持 (5 s e c) 後の押し込み深さ

又、表 1 中の電荷輸送物質 T - 4 及びポリカーボネート P C - 4 の化学構造を下記に示す (M v は粘度平均分子量、M w は分子量) 。

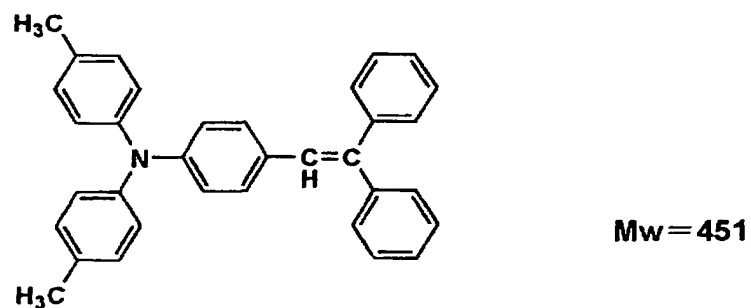
【 0 1 8 7 】

【化 3】

PC-4



T-4



【 0 1 8 8 】

中間転写体の作製

カーボンブラックを混入したシリコーンゴムの無端ベルト (体積抵抗率が $1 \times$

$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) を用い、その表面粗さをサンドブラスト加工により、 R_z (μm) 0.5、1.0、1.8 に変化させた 6 種類の間転写体を作製した。

【0189】

〈評価〉

図 5 に示したクリーニング手段を図 1 の中間転写体を有するデジタルカラープリンターの感光体のクリーニング手段（含水率 1 % のステアリン酸亜鉛棒をクリーニングブラシに押圧し、感光体表面にステアリン酸亜鉛を供給できるようにした）として搭載し、該デジタルカラープリンターに感光体、中間転写体及びクリーニングブラシの食い込み量を表 2 のように組み合わせ、高温高湿（30℃80%RH）下で、画素率 8 % の文字及びハーフトーンの混在した画像を連続して A4 紙 2 万枚プリントを行い評価した。評価項目、評価基準を下記に示す。又評価結果を表 2 に示す。

【0190】

評価項目と評価基準

中間転写体の R_z は前記に記した方法で評価した。

【0191】

「クリーニング性」

感光体とクリーニングブレードの摩耗によるトナーのすり抜けの発生の有無を評価した。

【0192】

◎：2 万枚のプリント終了までトナーのすり抜け発生なし

○：1 万枚のプリント終了までトナーのすり抜け発生なし

×：1 万枚未満のプリントでトナーのすり抜け発生あり（実用上問題のレベル）

「筋の発生」

ランク◎：2 万枚のプリント終了まで、黒筋又は色筋の発生なし

ランク○：1 万枚のプリント終了まで、黒筋又は色筋の発生なし

ランク×：1 万枚未満のプリントで黒筋又は色筋の発生あり（実用上問題のレベル）

「中抜けの発生」

文字を拡大観察し、中抜けの発生の有無を目視にて観察した。

【 0 1 9 3 】

評価基準は

◎：2万枚のプリント終了まで、顕著な中抜けの発生なし

○：1万枚のプリント終了まで、顕著な中抜けの発生なし

×：1万枚未満のプリントで、顕著な中抜け発生あり（実用上問題のレベル）

「周期性の画像欠陥」

キャリア付着により感光体表面にクラック傷が発生し、感光体の周期と一致した画像欠陥（黒ボチや白ヌケとして発生する）が発生する

評価基準は

◎：2万枚のプリント終了まで、周期性の画像欠陥の発生なし

○：1万枚のプリント終了まで、周期性の画像欠陥の発生なし

×：1万枚未満のプリントで、周期性の画像欠陥の発生あり（実用上問題のレベル）

「画像評価」

2万枚のプリント終了後、文字画像、ハーフトーン画像を目視にて観察した。

【 0 1 9 4 】

目視判定結果を表2に示す

その他の評価条件

画像形成のライン速度 L/S : 180 mm/s

感光体の帯電条件：非画像部の電位は、電位センサで検知し、フィードバック制御できるようにし、その制御可能範囲は $-500V \sim -900V$ であり、全露光した場合の感光体の表面電位は $-50 \sim 0V$ の範囲にした。

【 0 1 9 5 】

像露光光：半導体レーザー（波長：780 nm）

現像条件：現像剤はY（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）共、個数平均粒子径が $7.5 \mu m$ のスチレンアクリル系樹脂と顔料を主成分とした重合トナーと平均粒径 $45 \mu m$ のフェライト粒子のコアに絶縁性樹脂を被覆

したキャリアの2成分現像剤であり、現像装置も2成分現像剤に対応した方式のものである。これらトナーはY、M、C、K共、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上、角がないトナー粒子が50個数%以上、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上、トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下、且つトナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下の全ての条件を満たしている。又、現像方式は反転現像で行った。

【0196】

中間転写体：前記したシームレスの無端ベルト状中間転写体を用いた。

一次転写条件

一次転写ローラ（図1の5Y、5M、5C、5K（各6.05mmφ））：芯金に弾性ゴムを付した構成：表面比抵抗 $1 \times 10^6 \Omega$ 、転写面圧は表2のように変更した。

【0197】

二次転写条件

中間転写体としての無端ベルト状中間転写体70とそれを挟み込むようにバックアップローラ74と二次転写ローラ5Aが配置され、バックアップローラ74の抵抗値が $1 \times 10^6 \Omega$ であり、二次転写手段としての二次転写ローラの抵抗値が $1 \times 10^6 \Omega$ であり定電流制御（約80μA）をするようにしてある。

【0198】

定着はローラ内部にヒータを配置した定着ローラによる熱定着方式である。

中間転写体と感光体との最初の接触点から次色感光体との最初の接触点までの中間転写体上での距離Yは95mmにした。

【0199】

駆動ローラ71、ガイドローラ72、73及び二次転写のためのバックアップローラ74の外周長さ（円周長さ）を31.67mm（=95mm/3）にし、テンションローラ76の外周長さを23.75mm（=95mm/4）にした。

【0200】

そして、一次転写ローラの外周長さを 1 9 m m (= 9 5 m m / 5) にした。

感光体のクリーニング手段

クリーニングブレード：ゴム弾性体

クリーニングブラシ：導電性アクリル樹脂、ブラシ毛密度 ($3 \times 10^3 / \text{cm}^2$)、食い込み量 0. 6、1. 0、1. 3 m m の 3 種類を用いた。

【 0 2 0 1 】

二次転写ローラ（図 1 の 5 A）：芯金に弾性ゴムを付した構成：転写電圧印加

中間転写体のクリーニング手段

クリーニングブレード：ゴム弾性体

クリーニングローラ

【 0 2 0 2 】

【表 2】

組み合わせNo.	感光体No.	※1	※2	※3	※4	※5	※6	※7	※8	画像評価	備考
1	1	0.15	50	1.0	1.0	◎	◎	◎	◎	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
2	1	0.25	50	1.0	1.0	◎	◎	◎	◎	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
3	1	0.15	70	1.0	1.0	◎	◎	◎	◎	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
4	1	0.40	50	0.5	1.0	◎	◎	◎	◎	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
5	1	0.15	50	1.8	1.0	◎	◎	○	○	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
6	1	0.15	50	1.0	0.6	◎	◎	○	○	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
7	1	0.15	50	1.0	1.3	◎	○	◎	◎	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
8	2	0.15	50	1.0	1.0	◎	◎	◎	○	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
9	3	0.15	50	1.0	1.0	○	○	◎	◎	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
10	4	0.15	50	1.0	1.0	◎	◎	◎	○	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
11	5	0.15	50	1.0	1.0	×	×	○	○	筋が出現して実用性に適さない	本発明外
12	6	0.15	50	1.0	1.0	○	○	×	×	画像がざらつき鮮鋭性が劣る	本発明外
13	7	0.15	50	1.0	1.0	◎	◎	◎	◎	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
14	8	0.15	50	1.0	1.0	◎	◎	◎	○	文字画像、ハフトーン画像共良好	本発明内
15	1	0.09	50	1.0	1.0	◎	◎	×	◎	画像濃度が若干薄い	本発明内
16	1	0.15	80	1.0	1.0	○	○	○	×	周期性の画像欠陥が若干出ている	本発明内
17	1	0.15	30	1.0	1.0	○	○	○	○	文字画像は良好、ハフトーン画像が少しざらついている	本発明内

※1：一次転写ローラの転写面圧(g/cm²)

※2：クリーニングブレードの反発弾性(%)

※3：中間転写体のRz(μm)

※4：クリーニングブラシの食い込み量(mm)

※5：クリーニング性

※6：筋の発生

※7：中抜けの発生

※8：周期性の画像欠陥

【0203】

表2より、中間転写体を用い、本発明のクリープ率を有する有機感光体を用いた画像形成方法（組み合わせNo. 1～10及び13～17）は、本発明外の画

像形成方法（組み合わせNo. 11、12）に比し、優れた評価結果を得ている。即ち、クリープ率が4.2の感光体5を用いた組み合わせ11はクリーニングブレードのエッジ部が切断されており、この為クリーニング不良が発生し、画像中に筋が発生している。一方、クリープ率が0.9の感光体6を用いた組み合わせ12は感光体にクラック状の傷や深い凹状の傷が発生し、その結果周期性の画像欠陥や中抜けが発生している。本発明の組み合わせの中でも、中間転写体の面圧が0.1～0.5 g/cm²で、且つクリーニングブレードの反発弾性が40～75の条件を満たした組み合わせNo. 1～10及び13、14は本発明の改良効果が顕著に現れている。

【0204】

【発明の効果】

本発明を用いることにより、中間転写体を用い、二成分現像剤を用いた電子写真方式のクリーニング不良や転写性不良に基づく画像欠陥を防止でき、文字画像、ハーフトーン画像共、改善された電子写真方式の画像形成方法、画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態を示すカラー画像形成装置の断面構成図である。

【図2】

中間転写体のクリーニング手段の一例である。

【図3】

感光体と無端ベルト状中間転写体と一次転写ローラとの位置関係を示す配置図である。

【図4】

バックアップローラと無端ベルト状中間転写体と二次転写ローラとの位置関係を示す配置図である。

【図5】

本発明の感光体に設置されるクリーニング手段の構成図である。

【図6】

(a) は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

【符号の説明】

1 Y, 1 M, 1 C, 1 K 感光体

2 Y, 2 M, 2 C, 2 K 帯電手段

3 Y, 3 M, 3 C, 3 K 露光手段

4 Y, 4 M, 4 C, 4 K 現像手段

5 A 二次転写ローラ (二次転写手段)

5 Y, 5 M, 5 C, 5 K 一次転写ローラ (一次転写手段)

6 A, 6 Y, 6 M, 6 C, 6 K クリーニング手段

7 無端ベルト状中間転写体ユニット

10 Y, 10 M, 10 C, 10 K 画像形成部

61 ブレード

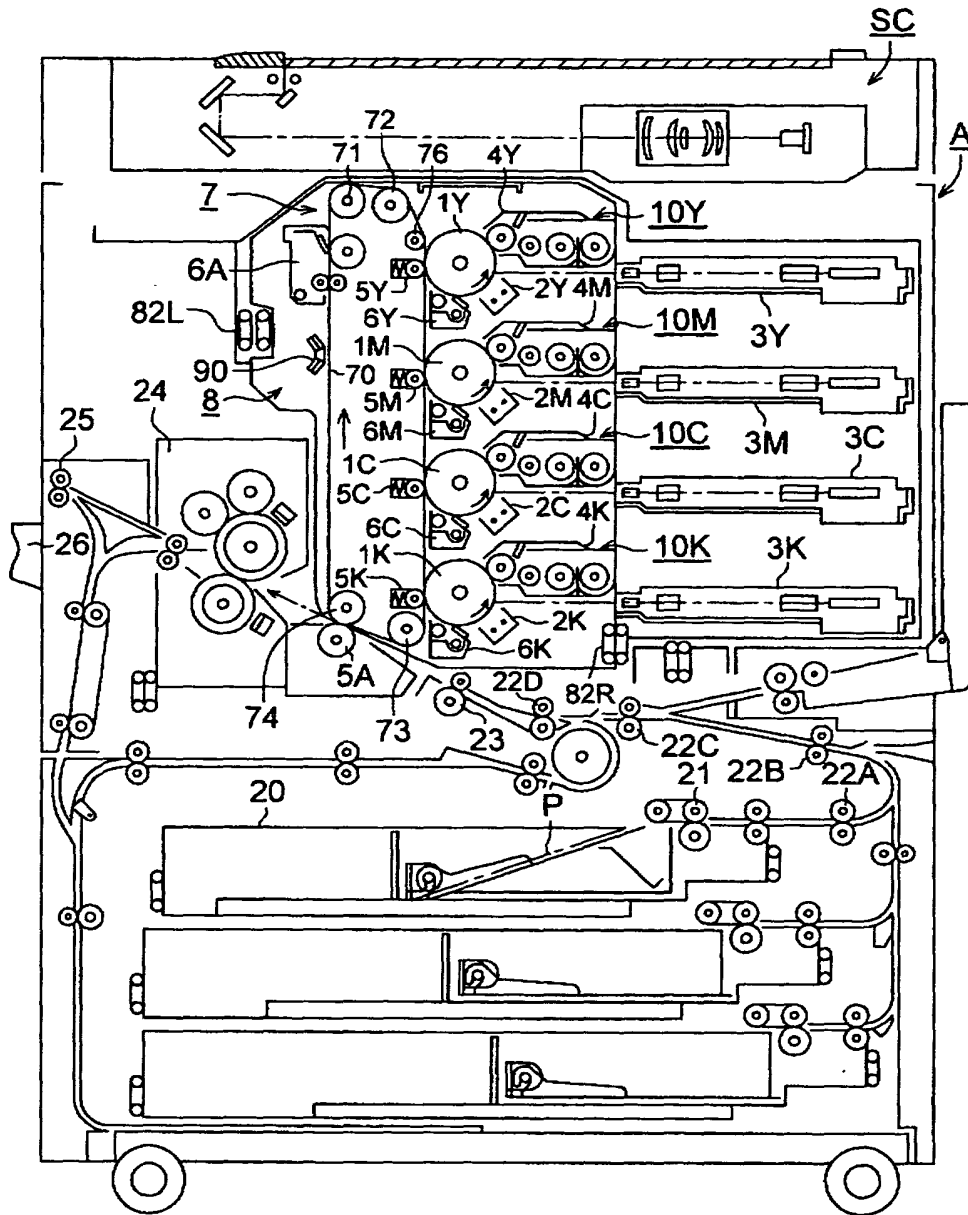
62 ブラケット

63 支軸

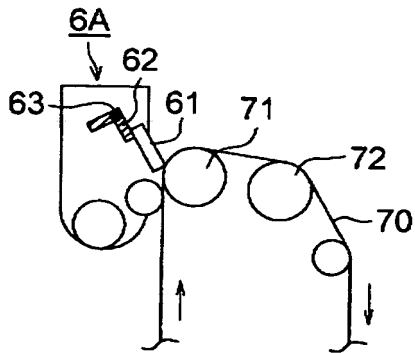
70 無端ベルト状中間転写体

【書類名】 図面

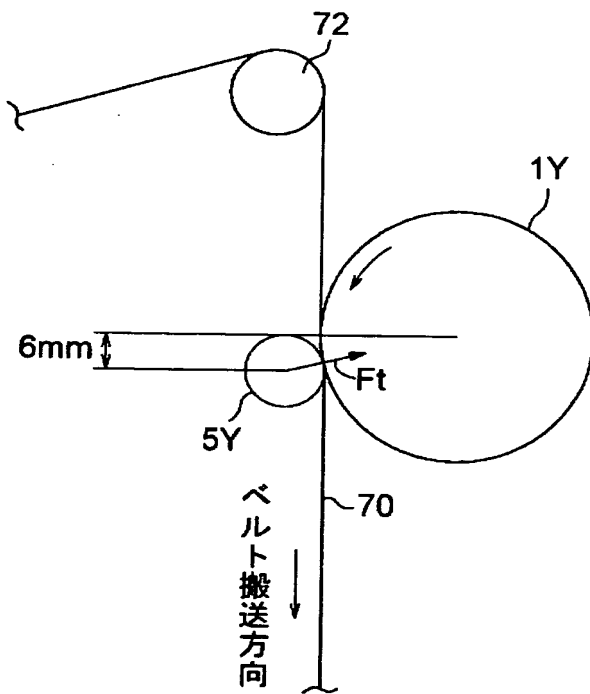
【図 1】



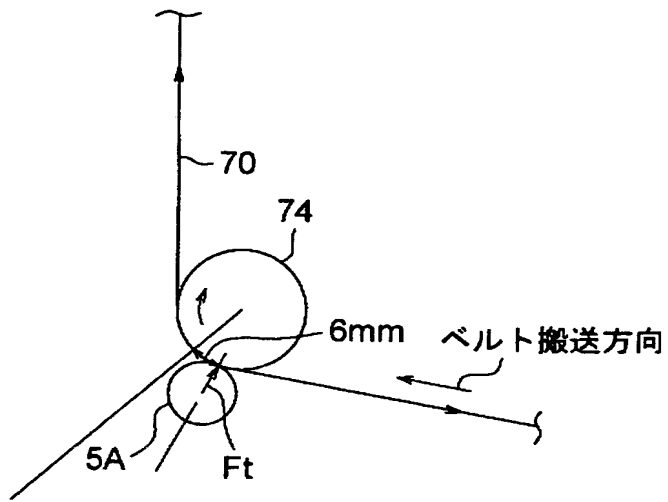
【図 2】



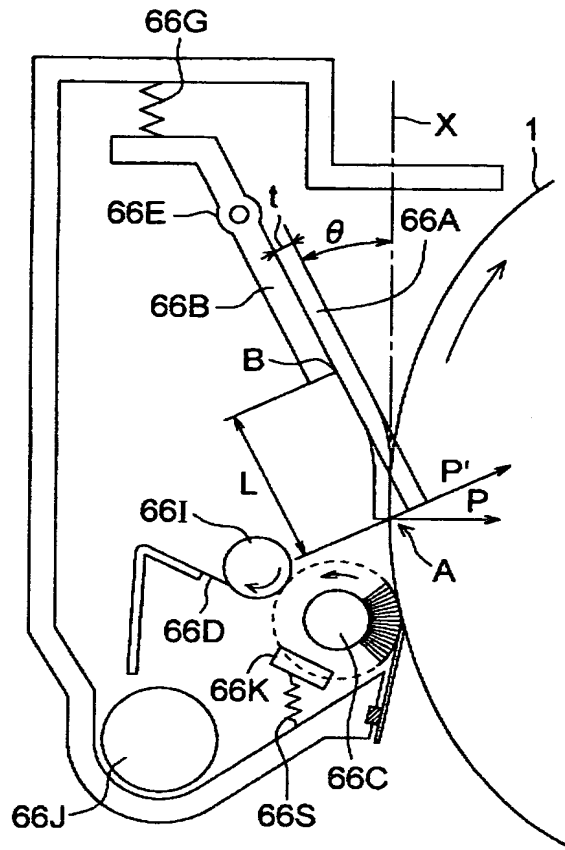
【図 3】



【図 4】

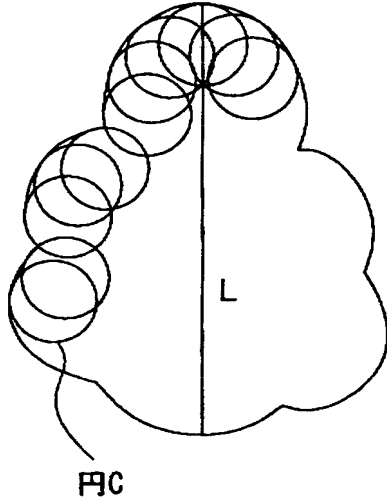


【図 5】

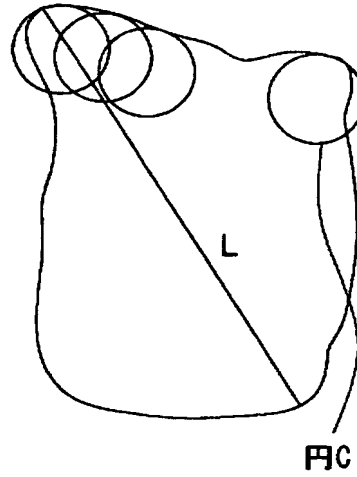


【図 6】

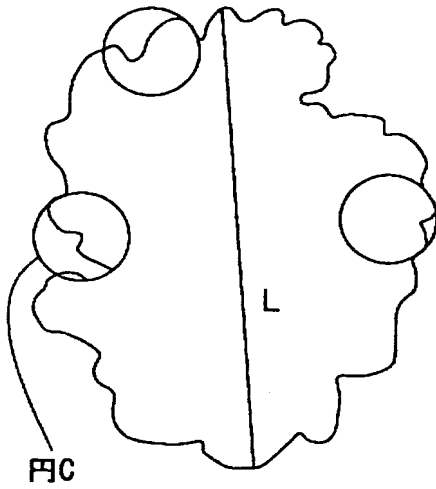
(a) 角がないトナー粒子



(b) 角があるトナー粒子



(c) 角があるトナー粒子



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は感光体の表面傷の発生に原因する画像欠陥の発生を防止し、中間転写体を用いた画像形成方式のトナーの転写性を改善し、筋状の画像欠陥や中抜け等の画像欠陥を発生させない画像形成方法、画像形成装置を提供。

【解決手段】 有機感光体上に形成された潜像を二成分系現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を中間転写体に転写する一次転写工程と、該中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する二次転写工程とを備え、記録材にトナー像を転写後、有機感光体上の残留トナーをクリーニング工程で除去する画像形成方法において、該有機感光体のクリープ率（ビッカース圧子を荷重 2 0 mN で押し込んだ時のクリープ率）が 1 % 以上 3 . 5 % 未満であることを特徴とする画像形成方法。

【選択図】 図 1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 3 4 6 1 1	
受付番号	5 0 2 0 1 1 9 8 7 9 5	
書類名	特許願	
担当官	第二担当上席	0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 3 日	

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月12日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社